



TITLE:

液體の構造に就て

AUTHOR(S):

川北, 公夫

CITATION:

川北, 公夫. 液體の構造に就て. 物理化學の進歩 1935, 9(1-6): 1-20

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46028>

RIGHT:

液體の構造に就て*

川 北 公 夫

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 〔I〕 無定形物質のX線干渉圖 | 〔IV〕 液體構造に関する最近の研究 |
| 〔II〕 液體によるX線廻折研究の發達經過 | 〔V〕 液體による電子廻折 |
| 〔III〕 液體によるX線干渉縞の成立理論 | 〔VI〕 結 論 |

液體のX線廻折現象は1916年に始めて Debye 及 Scherrer¹⁾ に依り發見されたのである。爾來、十數年間液體の分子配列狀態、分子構造及物理的諸性質を研究する一方法として此のX線廻折が用ひられ、液體に關する研究は極めて著しい發展を遂げたのである。尙實驗的作用裝置の改良等によりて今後共益々其の方法論的重要性を増すように思はれる。極最近(1933年)に於ては物質構造研究上の偉大なる武器である電子廻折法が液體薄膜(油類)に利用されるようになった^{2,3)} から、液體物質の構造研究に一大功績を齎すのも近い將來ではないかと考へられる。

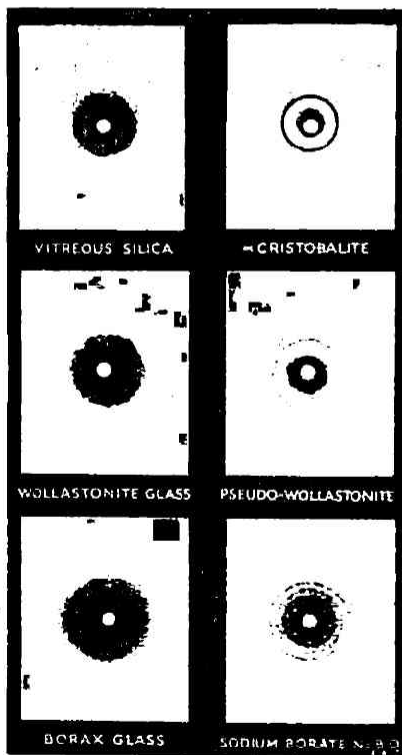
筆者は之等の研究結果の報告を通覽し、綜合的に省察する時、固體、液體(或は膠質系)及瓦斯體の間には物質構成の本質的相違を認めることを得ずして、單に分散度或は整向度(Orientierungsgrad)の差異のみに歸し得るのではないかと云ふ推論を得るのである。液體にも常に一種の分子配列群、

即ち Stewart⁴⁾ の主張する所謂“Cybotaxis”が存在するのである。吾人は液體構造に關する研究の發達と共に溶液、分子會合、solvation、液晶及電解質等の本質的諸問題に對する見解を一層明解ならしめ得る可能性を信ずるのである。更に一步を進めて、若し茲に何等かの新しい啓示が與へられるならば、此の液體の世界に横はる複雑なる構造と其の活動性とをより強く觀察し、調制し、補整する事によりて一滴の液體すら從來考へたより遙に生氣躍々たる姿に示顯せしめるのではないかと思はれるのである。

〔I〕 無定形物質のX線干渉圖

X線が非結晶物質に依りて廻折される場合には、第一圖に示すが如く、少數の幅の廣き彌散性の暈輪が現れる。之に反して結晶形に於ては幅の狭き明確なる線狀廻折暈輪を得る。

今微細なる粉末の集合より成る試料にX線が入射すると、結晶の有力なる格子面は、材料が小結晶粒の集合であるから、無數に澤山あり、丁度反射に都合良いものがX線の方角を軸として總ての方角に向いて居ると考へられる。従つて試料を出た光線はX線の方角を軸とした同心圓錐筒の形狀で進行して来る。故にX線の方角に直角



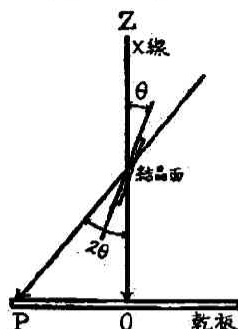
第一圖 無定形及結晶形の廻折圖比較 (Randall.)

* 主として單一物質より成る一般の液體(液晶、電解質溶液を除く)の微細構造(無機物質に就ては原子或は分子配列狀態、有機物質の長結鎖狀分子に就ては原子間の距離等に関する問題)に就て述べようと思ふ。

2 (紹介)

(川北) 液體の構造に就て

に乾板を置けば乾板上の像は同心圓である。上述の結晶格子面はX線に対しては鏡の如く作用し全く光學的反射の法則に従ふものと看做し得べく、 θ 角で入射すれば入射線に對し 2θ の方向に反射



第二圖

する。第二圖に於てZOの方向に結晶面に入射した光は格子面で反射して乾板上の點Pに來る。材料が單一な結晶でなくして小結晶の集であるからP點を與へる格子面はZOの周りに各方面に向いて居るから乾板上の像はO點を中心としOPを半径とした圓になり、丁度格子面をZOの周りに廻轉したのと同じである。

斯くして乾板上にX線干涉圖として結晶の内部構造を寫出するのである。

i) X線波長と格子面間の距離との關係

今格子面間の距離をdとし λ なる波長を有する單色X線を用ひたとすれば、干涉の理論より導かれた公式

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

なる關係が成立する時、強い反射が起る。上式は簡單な關係を示すようではあるがX線分析研究には常に此の關係式が土臺となるのである。今dを一定、即ち同一の材料に就て考へるならば、波長が大となるに伴ひ $\sin\theta$ は大、即ち干涉輪の直径は大となる。第二圖に於てOAを短縮即ち乾板を試料に接近せしめても尙且、可成大きいOPを得る爲には M_0 ($\gamma_{K\alpha} = 0.717\text{\AA}$) よりも Cu ($\gamma_{K\alpha} = 1.5374\text{\AA}$)、 Cu よりも Fe ($\gamma_{K\alpha} = 1.9324\text{\AA}$) の對陰極を使用す可きである。多糖類や脂肪酸等の如く其の分子が長鎖狀をなすものに於ては、その長軸の方向のdは可成大きい故に、 M_0 對陰極を用ふるとその干涉縞は中心の周りの黑影の中に包含するものが、 Cu 放射線に依ると斯る憂より脱し得るのである。次に一定の波長のX線に於ては、dと $\sin\theta$ とは逆比の關係にあるから格子面間の距離が大なるものは干涉輪は内側に現れる。従つて今温度の變化、或は縮合、重合等の化學的結合に依り分子間の距離又は分子内原子の距離に變化があるものとする、斯る時は輪の相對的變移に依りて認識し得る譯である。

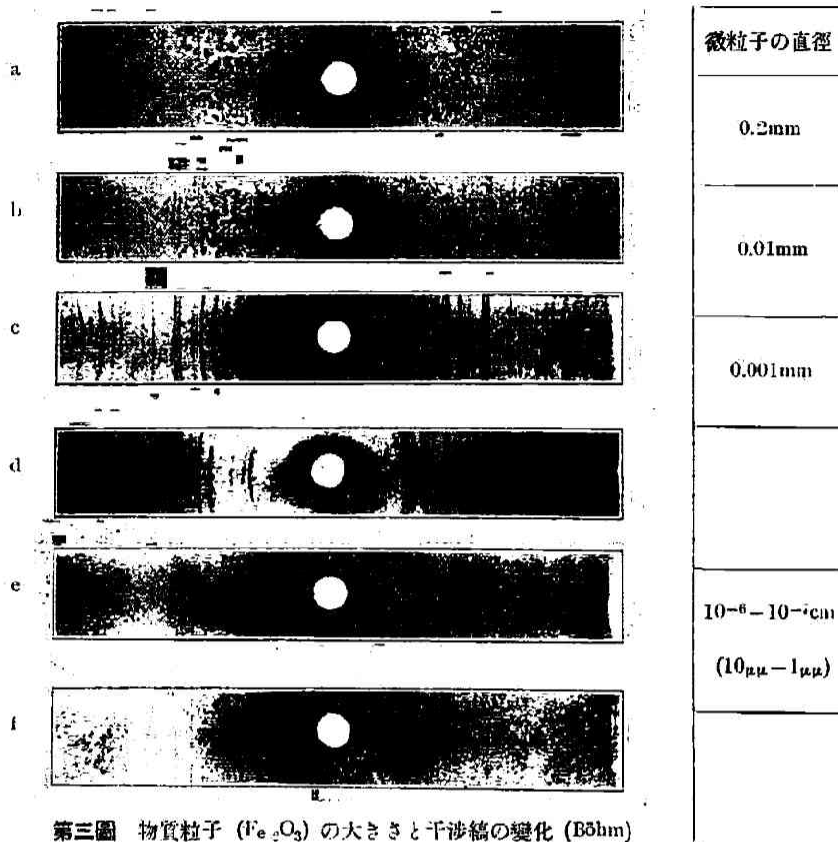
ii) 物質粒子の大きさと干涉縞の變化

物質のX線に對する反撥能は其の物質の原子量及分子量に關係あるは勿論であるが、其の原子又は分子が規則的に且濃密に格子面を構成することが明瞭な干涉縞を得る要件である。

數個の原子が假令それが幾何學的に平面を決定しても、其より反撥したX線の干涉線がフィルム或は乾板に效果を與へるには餘りに微弱であらう。最小集合體が數十乃至數百以上の原子又は分子の規則的排列を必要とすると云つて、又肉眼的に認め得るような大きさになると、Laueの強い斑點が現れ粉末法の特徴とする干涉輪は現れない。

Böhm²⁾の示す結果に依れば、結晶粉末粒子の直径0.2mmのものであると第三圖のaに示すが如く、偶然反射す可き位置にあつた結晶片よりの干涉線に因る小斑點が全般に互り散亂して居る。更に細かく結晶を粉碎すると斯る散點は更に小さく且多數になり最後に粉末が0.01mmの微粒になると斑點は連續して環狀の縞紋となる(第三圖のb)。更に分散度を高めて微粒の直径0.001mmとなると最も明晰な圖を得る(第三圖のc)。其れ以下になると之迄明瞭であつた線は漸次明瞭さを缺き廣くなり(第三圖のd)、遂に 10^{-6} — 10^{-7} cmの大きさになると干涉線は殆ど認め難くなり(第三圖のe)粒子が最高分散度の状態に達すれば全く消滅してしまふ(第三圖のf)。

即ち結晶性物質が極限の分子迄分散した状態はX線的に無定形の標示と見るべき弱い黑影 (Schwärzung) を示すに至るのである。

第三圖 物質粒子 (Fe_2O_3) の大きさと干渉縞の變化 (Böhm)

〔II〕 液體によるX線廻折研究の發達經過

W. Ostwald⁶⁾が液體には或種の構造が存在すると云ふ事を Tyndall 現象の研究から始めて提唱したのは古く1913年の事である。

Debye 及 Scherrer⁷⁾は1916年にX線廻折に依りて此を實證する最初の實驗を水、メチルアルコール、エチルアルコール及ベンゼンに就て行つたのである。

E. Hückel⁸⁾は p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol, Dianisaldazin 及 Cholesterin の Propionsäureester 及 Benzoessäureester に就て實驗を行ひ空間格子干渉を發見し “geordnete Molekel” の存在を結論して居る。

Keesom 及 de Smedt⁹⁾は酸素、窒素及アルゴン等に就て研究を行ひ一般に液體では一原子分子と考へられるアルゴンに於ても又二原子分子と考へられる窒素及酸素に於ても干渉縞の現れることを觀て居る。

De Smedt¹⁰⁾は尚二三の有機物液體に就て研究して居る。

Hewlett¹¹⁾はセルロイド細管中でベンゼン、Oktan 及 Mesitylen を M_α 線で X 線分光器及電離函を用ひて實驗し、廻折中心の距離が 5\AA である事を見出して、“Anzeichen kristalliner Struktur” を提議して居る。

R. W. Wychoff¹²⁾は同じく M_α 線を用ひて Chlorkohlenstoff とベンゼン及 Methylenjodid, 又水と Glyzerin 等の混合液體に就て研究し干渉圖の現れる原因として Keesom 等(後述)の考へに如く

4 (紹介)

(川北) 液體の構造に就て

分子會合の如き分子間週期性に因る場合と分子内週期性に因る場合との二つを考察す可きであると立論して居る。

E. D. Eastman¹²⁾は同じく M_0 線を用ひて固體及液體ベンゼンに就て干渉圖を調査し數箇の廻折極大の現れる事を示して居る。廻折中心の距離は4.9; 2.7; 2.0; 1.5Åであつて他の研究者の數値を對照せしめて茲に固體及液體のベンゼンに就て比較して見ると第一表に示すが如く固體の場合も液體の場合も空間格子に著しい變化が無いのである。

第一表 結晶狀及液狀ベンゼンの空間格子 (ÅU)

結 晶	(010)	(131)	(123)
	4.00 ^a 4.83 ^b	2.69 ^a 2.70 ^b	2.00 ^a 2.02 ^b
液 體	(9.8° ?) 4.97 ^c 4.83 ^b	2.73 ^c	2.00 ^c

a : Broomé

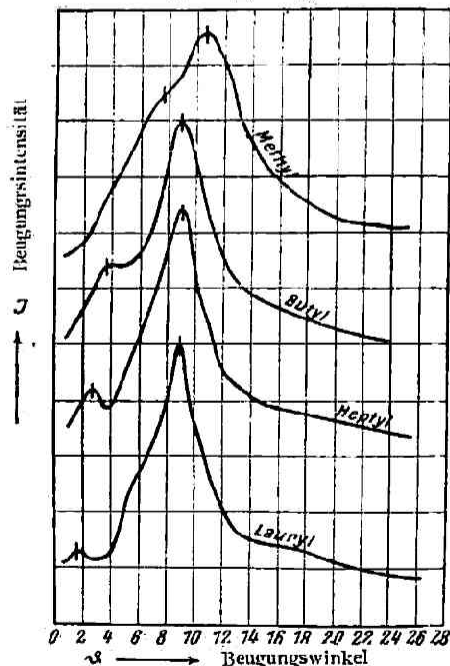
b : Eastman

c : Debye 及 Scherrer

Weimann 及萩原氏¹³⁾⁻¹⁶⁾は物質方向性の見地より、高度分散度に於ける種々水化性物質に就て研究を行ひ、そのあるものに就ては、明かに液體干渉圖に近きものを得てゐるのであるが、而かも尙斯る固體系の水の結合狀態等を吟味することに依り、其の水化物は漸次肉眼的結晶體より高度分散狀態に進むに至りて、之を一つの固溶體或は吸着系に到達するものと看做し得られると推定して居られる。

Stewart 及 Morrow¹⁷⁾は M_0 線で Methylalkohol より Laurylalkohol ($C_{11}H_{23}OH$) に至る一價ア

第四圖



ルコール系に就て研究し第四圖に示すが如き結果を得て居る。縦軸に廻折強度、横軸に廻折角をとる。圖に於て明かなる如く何れの曲線にも主及副極大點が存在する事を見るのである。主極大點に對しては廻折中心の距離は略々 4.6Å (Methyl 及 Äthylalkohol に對しては稍々異なる) で副極大點は CH_2 基に對して一定の増加 $\Delta a = 1.54\text{Å}$ を示す位置に現れて居る*

Stewart, Morrow 及 Skinner¹⁸⁾¹⁹⁾は上記 Stewart 及 Morrow の研究の擴張を行ひ正脂肪酸及 Kampfer, Naphthalin 及 α -及 β -Naphthol の如きパラフィン類に就て廻折中心の距離 4.55Å を得て居る。又上記 Stewart 及 Morrow の研究と共に考察する時長鎖狀のアルコール分子に就て得た結果は ① $-C-C-C-C-C-$ の連鎖間の距離は殆ど一定にして 4.4Å を示し、②各連鎖の長さは炭素一つ増す如に 1.3Å を増加する事が解るのである。

I. R. Katz²⁰⁾は數多くの有機物質に就て Cu 線

* $a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$ に依り計算。

を用ひて調査したる結果、例外なく各一個の干涉縞を得た。而して其の直径から廻折中心距離約 5.5\AA を得て居る。彼は又 Albumine や脂肪類の如き複雑なる分子に就きても調査して居る。所が Katz 自身の研究では二三の場合を除いては結鎖の影響が現れなかつたのである。

Katz 及 Selman²¹⁾ は併しながら、其後研究を繼續して多くの場合は一つの廻折輪(時としては三つ)が現れる事を見出し、其の廻折中心の距離は約 4\AA より 9\AA の間に在ることを見て居る。

R. O. Herzog 及 Jancke²²⁾ は固体及熔融状態に於ける有機物質に於て Katz 及 Selman と同様な方法で研究し干涉輪の幅が固体の場合よりも熔融状態の場合の方が廣くなる事を觀察して居る。

S. M. Sogani²³⁾ は Cu の K 線を用ひて多くの有機物液體の Debye-Scherrer 暈輪を撮影し Bragg の式から廻折中心の距離を求めて第二表に示すが如き結果を得て居る。

第 二 表

Stoff	a	Stoff	a
Pentan	4.90	m-Nitrotoluol	7.25 4.07
Hexan	4.89	p-Nitrotoluol	4.95
Heptan	4.97	Pyridin	4.73
Oktan	4.90	Piperidin	5.06
Äthyläther	4.63	Chinolin	6.06 4.22
Glyzerin	4.49 8.5	Oleinsäure	4.85
Benzol	4.90	Aracisensäure	3.91
Cyklohexan	5.20	Essigsäure	4.4 7.6
Phenol	4.90	Buttersäure	4.82
Toluol	5.37	Laurinsäure	4.90
Anilin	5.03	Palmitinsäure	4.82
Äthylbenzol	5.37	Erkasäure	4.78
o-Xylol	6.06	Brassidinsäure	4.87
m-Xylol	6.40	Methylbenzoat	4.64
p-Xylol	6.06	Äthylbenzoat	4.54
Mesitylen	7.25 3.81	Phenetol	4.95
o-Nitrotoluol	6.80 3.81		

$$(a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \text{ に依り計算})$$

扱て前述の1930年以前に最も目覺しい活躍を見せた。Sogani, Hewlett, Katz, Keesom, De Smedt, Stewart, 及 Morrow 等の行つた實驗結果を總括して比較すると第三表の如くなる。²⁴⁾

第 三 表

	Sogani	Hewlett	Katz	Keesom u. de Smedt	Stewart u. Morrow	a'''
Benzol	4.90	4.8	4.7	4.98	—	5.9
n-Oktan	4.90	5.0	4.6	—	—	7.2
Anilin	5.03	—	4.8	—	—	6.0
Pyridin	4.73	—	4.6	—	—	5.7
Piperidin	5.06	—	4.9	—	—	6.2
Glyzerin	4.49 5.5	—	4.45	—	—	5.35

Aethyläther	4.63	—	—	4.6	—	—
Ameisensäure	3.91	—	3.7	3.7	3.65	5.7
Essigsäure	4.4 7.6	—	4.1	—	4.17	5.9
n-Buttersäure	4.82	—	4.6	4.29 2.46	4.64	8.5
Methylalkohol	—	—	3.7	—	4.3	5.8
Äthylalkohol	—	—	4.1	4.0	4.4	8.0
Mesitylen	7.15 3.81	6.3	—	—	—	6.9
Cyklohexan	5.2	—	6.1	—	—	6.3

第三表を見ると、一物質に対する個々の数値は各研究者によつて可成異なつた値を示して居る。又一物質に就て干涉縞が唯一つ観察したものもあれば二つ観察したものもある。

此は恐らく實驗方法が各人によりて異なり且、使用した物質及光線の純度、スリットの具合、露出時間の程度等が多少相違することに起因するものであらう。次に分子の占有する空間は、例へば Adam, Stewart 及 Morrow に依ると任意の形をとり得る四角形となし、或る人は廻轉橢圓體となし、或は分子其れ自身又は其の作用空間を球狀と看做して、緊密球狀であると考へて居る。第三表中の a''' の値は Keesom 及 De Smedt の計算値にして、液体分子を緊密球狀と考へて廻折中心間の距離を

$$a''' = 1.33 \sqrt{\frac{M}{d}} \quad (M \text{ は分子量, } d \text{ は密度である。})$$

に依りて求めたものである。アルゴン、水銀、酸素、窒素、水、蟻酸、エチルアルコール、ベンゼン、四塩化炭素、グリセリン等に於ては廻折中心間の距離は直接干涉縞より求めた實測値と、上記に依りて分子容より求めた計算値とは非常に良く一致して居る。²⁵⁾²⁹⁾³¹⁾

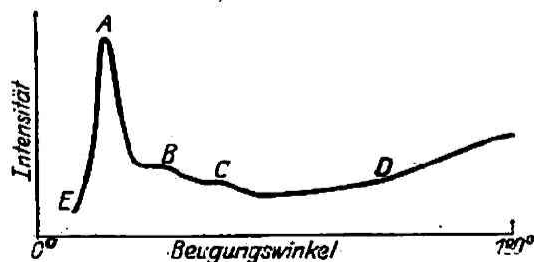
[III] 液体に依るX線干涉縞の成立理論

液体に依るX線干涉の現れる原因としては

- ①原子内の週期性(電子配列)
- ②分子内の週期性(原子配列)
- ③分子間の週期性

の三つを考へる必要がある。Debye, Scherrer 等は①に起因するものであると云ひ、Keesom 及 Smedt²⁶⁾ は分子の重合説を唱へ、印度の Raman 及 Ramanathan²⁷⁾ は液体には或種の分子間規則性が存在し其の間の距離が略々均一になつた時干涉縞を示すと云つて居る。Raman 及 Ramanathan の説は Einstein 及 Smoluchowski の可視光線に於ける散亂に對する理論をX線の範圍に擴張して取扱つた説である。Hewlett²⁸⁾ は液体内の分子が群團を作つて微粒子をなし其が微結晶性なものであ

第 五 圖



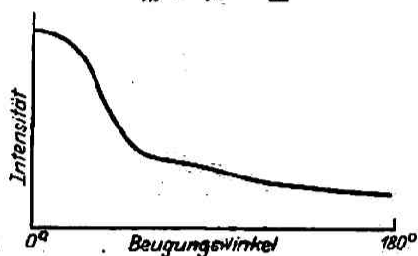
るから格子面を形成するのであると云つて③を主唱して居る。其後 Clark²⁹⁾ 及 Müller³⁰⁾ 等の研究及纖維素に關して Katz³¹⁾, Mie³²⁾, Herzog³³⁾ 等の實驗結果は此の Hewlett 或は Keesom の説を論證するものの如く考へられる。最近では Stewart³⁴⁾ が液体中には常に分子群が存在し(會合した分子も入る)其が廻折現象を與へるものであると考へて液体の

“Cybotactic state”^{*} の説を發表して居る。

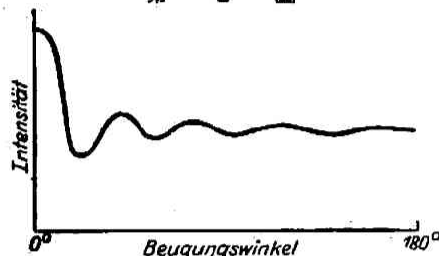
今液體の實驗的に得られた X 線廻折曲線の典型的一例を示すと第五圖に示すが如く主極大點及副極大點を有する曲線になる。

又原子内電子の配列に因る廻折影響は模型的に圖示すると第六圖の如く丁度結晶に就て “F-曲線” として現はされる廻折強度變化に等しい⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾ のである。第七圖は Ehrenfest⁽³⁷⁾ に依りて計算さ

第六圖



第七圖



れた二原子分子の原子による廻折の場合を強度曲線に示したのである。

第五、六及七圖を比較することにより、一見して第五圖に示した實驗結果を説明することは原因①及②に依ては不可能である。即ち第五圖に於て先づ第一に小廻折角 E 部に於ける強度の極弱き事⁽³⁾ 及第二に A 部所謂 “Flüssigkeitsring” に於ける極大點の高さ及鋭尖度を説明する事が出来ないものである。故に一般の簡單な分子より成る液體に對しては廻折極大が分子の配列に於ける週期性に依りて説明される場合が多い。即ち分子間の週期性が一つの液體に對しては最も確率が大である。斯る事は殊に Zemike 及 Prins⁽³⁸⁾ が理論的に考察して分子配列に因る散亂能の方が分子内原子又は原子内電子の配列に因るものより一層強大であると論じて居る。

液體中の分子配列

液體中の分子配列に關しては Keelson, De Smedt,⁽³⁹⁾ Debye,⁽⁴⁰⁾ Raman, Ramanathan,⁽²⁵⁾ Zemike 及 Prins⁽³⁸⁾⁽⁴¹⁾ 等の研究に依り分子間の相互距離に對する分布法則的考察がなされるようになった。今之を概念的に述べて見度いと思ふ。⁽⁴²⁾

i) 二元液體模型に就て $g(r)$ 函數の説明

今平面硝子上の多數の小種麥よりなる二元液體模型に就て觀察して見る。

第八圖に於て A は液體分子模型である所の微粒子の種子 B は可視光線 (波長 0.56μ) に依る干涉輪である。A 及 B の兩者を比較することにより I は瓦斯狀態を現はし II III IV と行くに従つて整向度が段々増加し干涉輪が次第に明瞭になる事を觀るのである。C は理論的強度分布曲線である。D は實驗的の光度計による曲線である。

第九圖は Krishnamurti⁽⁴³⁾ の, Cu K 線を用ひて撮影した果糖 ($C_6H_{12}O_6$) 溶液に就ての干涉圖である。外側の輪は溶媒としての水分子によつて現れ、内側の輪は溶質 ($C_6H_{12}O_6$) の分子によつて生ずるものである。左端の寫眞は丁度第八圖 B I と同様に、溶質分子が瓦斯狀態に相當し、濃度が増すに従つて、瓦斯狀態から液體に移り變るのと同様な過程が現れて居る。

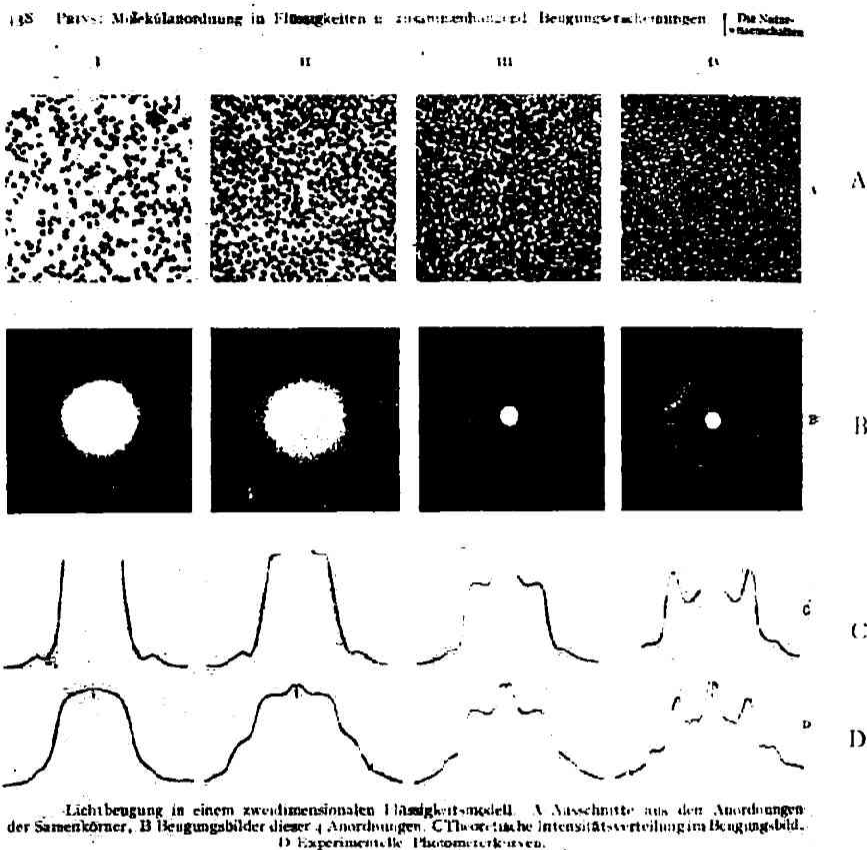
Laue 斑點が出て居るのは溶液を入れた雲母の容器の影響である。

* „kybotaktisch“ (κύβοεις は Würfel の意) „a type of molecular arrangement wherein there is combined mobility of the component molecules and yet a recognizable space array.“ である。

8 (紹介)

(川北) 液體の構造に就て

第 八 圖



(J. A. Prins.)

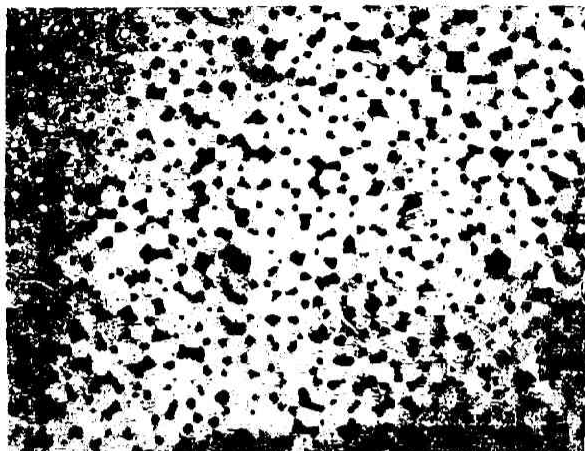
第 九 圖



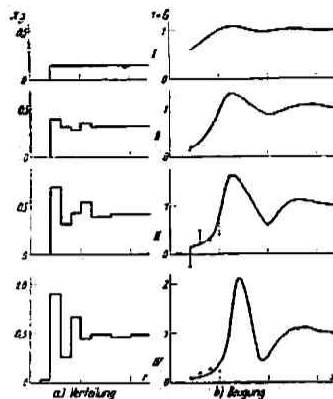
(P. Krishnamurti)

すなわち、第八圖の A I II III IV に於ける分布函数 (g -函数) を實驗的に求めるには、先づ第十圖に示すが如く各粒子の重心點を求めて見る。第十圖はネガティブの寫眞で粒子の直径は0.8—1.0mmである。勿論第八圖も第十圖も擴大された寫眞である。重心點を多くとると、其等は不完全なる六方晶系配列を示して居て多くの同心同周上にある。次に同周上にある、重心點の數を數へ、此數を同環の表面積で除するのである。斯る操作を第八圖 A に就て數多く繰返へせば、終に重心點の平均密度 g は粒子重心點間の距離 r の函数として得られるのである。之が即ち實驗的に求められた分布函数 $g(r)$ であつて第十一圖 a に示すが如き結果となる。

第十圖



第十一圖



a) 第八圖に於ける I, II, III, IV の四つの場合に就き實驗的に求めた分布函数 g b) „Molekülfaktor“ I_0 を無視して計算したる廻折曲線

r が非常に小なる時は上記の如き操作を非常に澤山行へば良いのである。又若し粒子が全く不規則にならんで居るとすれば凡ての r の値に對して $g(r)$ 函数は一定値 1 になる。

扱て吾人は斯る二元液體模型の場合には凡ての粒子に就て考へる時、種々の r を考へなくてはならない。同様に $2\psi r \sin \phi / \lambda$ (λ は光の波長, ϕ は廻折角) に就ても種々の値を考へなくてはならぬから、一定の ϕ の値に對する強度 I は、零次の Bessel 函数を考へて

$$\left. \begin{aligned} I(s) &= I_0(s) \left[1 + \int_0^\infty dr \cdot 2\pi r g(r) J_0(rs) \right] \\ &= I_0(s) [1 + G(s)] \end{aligned} \right\} \text{..... (1)}$$

$$\text{但し } s = 2\pi \sin \phi / \lambda$$

なる式に依りて示される。此處に於て I_0 は全く粒子が不規則に置かれた時に示される強度である。 $1+G$ の値は分布函数 $g(r)$ より求められ第十一圖の b) の如き曲線となる。

次に第八圖に於ける四つの場合に就て前述の (1) 式に依り強度分布曲線を理論的に求めて見ると第八圖 C の如くなる。D は廻折寫眞の光度計に依る曲線圖であつて C 及 D の兩者を比較すると充分なる一致を示すのである。

ii) 實際の三元液體に就て $g(r)$ 函数の説明。

上述は液體模型に就て $g(r)$ 函数の概念的説明を行つたが、次に實際の三元液體に就て此を見ようと思ふ。三元液體の場合には (1) 式は變形されて

$$G(s) = \int_0^\infty dr \cdot 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(sr)}{sr} \text{..... (2)}$$

$$\text{但し } s = -\frac{4\pi \cdot \sin \frac{1}{2} \phi}{\lambda}$$

を得るのである。茲に於て我々は分布函数 $g(r)$ を逆に實際の X 線干涉圖から求めることが出来るのである。

Debye 及 Menke⁽⁴⁾ の研究には定量的に分布函数が水銀に應用されて居る。イオン溶液に對しては可なり稀釋狀態に於ても (例へば 30mol の水に對して 1mol の溶質) 溶質が瓦斯狀態の如く認められるような廻折圖は得られないのである。⁽⁴⁾ 之はイオンが其の周圍に頑強な水分子に依りて被覆さ

れ實際のイオンの直徑が見掛け上増大することに起因するものであるとされて居る。又斯るイオンを被覆した H_2O 分子の大きさは廻折圖から求めることが出来るのであるが、興味あることには水溶液の濃度に殆んど無關係であると云ふ結果を得て居る。即ちイオンの配列は靜電氣的力により中性の分子よりも遙に整向度が大なることを示すのである。上記イオン溶液とは全く反對に、果糖水溶液に對しては Krishnamurti⁽⁴⁵⁾ の研究の如く溶質分子は丁度其に相當する瓦斯分子の密度と同様に分布されてゐることを見るのである。

前述の Raman 及 Ramanathan⁽²⁷⁾ は半ば熱力學的に又三元的考察により次式を呈出して居る。

$$1+G=e^{-\frac{a^3}{16kT\beta}} \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2\pi}{a\beta} \right)^3 \right\} - 1 \right] \dots\dots\dots(3)$$

上式に於て a は平均分子間距離、 k は Boltzmann 恒數、 T は絶對温度、 β は Kompressibilität である。水銀に就ては (3) 式は妥當ではないがベンゼンに於ては可なり良く適用し得る。 s を零に近づけると $1+G$ は $RT\beta/V$ (但し R は 1mol に對する瓦斯恒數、 V は Molarvolum である) の値に近づくのである。

[IV] 液體構造に関する最近の研究

Wolf⁽⁴¹⁾ は水銀の液體及固體に就て Debye-Scherrer 干涉輪を撮影し第十二圖に示すが如き寫眞を得て居る。



第十二圖 水銀の固態及液態の廻折圖比較 (Wolf)

第十二圖より明なる如く固體水銀は一定の規則正しい空間格子を有し、輪も非常に鋭いのである。液體に於ては空間格子が判然と示されて居ない。即ち輪が彌散的になつて居る。

所が興味あることに、液體の場合は固體の場合の干涉輪と略々同一位置に彌散的干涉輪が現れて居る。斯る事實はベンゼンの固體、及液體の場合にも Eastman⁽⁴²⁾ が觀察した所であつて、斯る現象の決定的説明を與へる定説は目下無いようである。

Krishnamurti⁽⁴³⁾, Stewart 及 Morrow⁽⁴⁷⁾ に依りても斯る現象が確められ、液體の廻折帶は略々固體と同様の角範圍に現れる事を觀て居る。固體の場合も液體の場合も空間格子に變化が無い

ことは結晶が一旦其全部が分子迄分散して尙且、元と同じ間隔に配列するものとは考へられない。

Stewart 及 Skinner⁽⁴⁶⁾ は n -butyl, n -amyl, n -hexyl, n -heptyl alcohol 等の異性體に就て調査し

i) $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dots$ の結鎖の横側に CH_3 基が加はると分子の直徑が 0.6\AA 増加し

ii) OH が結鎖の横側に加はると直徑が 0.4\AA 増加し、

iii) OH 及 CH_3 が結鎖の横側に、且、同じ炭素原子に加はると直徑は 0.65\AA 増加することを觀てゐる。(iii の場合は、併し、事實上 CH_3 のみが加はつた場合と大差ない)。上記の直徑は平均値の意味である。此時例外として di- n -propyl carbinol では OH の附加に依りて 0.45\AA の増加を示すのである。

第四表は上記 Stewart 及 Skinner の研究結果である。携て iv) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ (Primary n -butyl) 或は $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ (Secondary amyl) の如く OH 基が結鎖の一番最後か或は最後から二番目の位置に存するが如き分子では OH 基の會合が行はれて、二つの分子の結鎖が連續して會合極性群を形成するのであつて、第四表の No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12 及 14 は此の場合に屬するのである。之に反して OH 基が最後か或は最後から二番目に存在しないと、例へば第四表に於け

第 四 表

No.	Name	Boiling Point, °C	Two „Planar” Dist. $\times 10^8$ cm	Structure	Peak Width Diffractin Angle
1	Primary n-butyl	116°—118°	4.4 ; 11.1	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3.3°
2	Tertiary butyl	14°—15°(m.p.)	4.95 ; 8.7	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3.0°
3	Primary n-amyl	136°—139°	4.4 ; 12.6	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$	3.2°
4	Isoamyl	130°—132°	4.9 ; 12.2	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3.6°
5	Secondary butyl carbinol	126°—128°	5.1 ; 11.3	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$	2.8°
6	Secondary amyl	116°—118°	4.8 ; 11.3	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	4.0°
7	Tertiary amyl	100°—102°	5.05 ; 8.5	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1.9°
8	Diethyl carbinol	115°	4.85 ; 8.9	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3.3°
9	Primary n-propyl	96°—98°	4.4 ; 9.5	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$	3.4°
10	Primary n-hexyl	155°—157°	4.4 ; 14.2	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$	3.4°
11	Primary n-heptyl	172°—176°	4.4 ; 15.7	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3.1°
12	Methyl n-butyl carbinol	136°—139°	4.75 ; 14.9	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3.9°
13	Di-n-propyl carbinol	154°—156°	4.85 ; 4.5; 10.5	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4.0°
14	Triethyl carbinol	138°—139°	5.75 ; 8.9	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4.3°

る No. 8 及 13 の如きは分子会合を示さない事が明にされたのである。之を要するに、Stewart 及 Skinner は n-butyl, n-amyl, n-hexyl, n-heptyl alcohol 等に就き何れも二つの廻折極大 (Di-n-propyl carbinol のみは三つ現れて居るが、之は OH 基附加に依る異常性に起因するものとして居る) を観察して居る。

而して主極大(高い狭尖部)及副極大(低い峯)の生ずる原因として

主極大……………結鎖の長さに因るもの

副極大……………結鎖分子の直径に因るもの

なる事が明かにされたのである。此事は Stewart 及 Morrow の文献に依りても推論し得る所である。

Stewart⁽⁷⁾ は n-paraffin 系に就て研究し廻折角 8.8° (平均 8.83°) の所に廻折極大點が存在し Bragg の式に依りて其の空間は 4.63\AA であることを見出して居る。今炭素原子が結鎖中で 1.3\AA の長さを占める(固體パラフィン=就ては特に Müller, Saville⁽⁸⁾, Piper, Brown 及 Dymont⁽⁹⁾) に依りて 1.22\AA が

得られて居る)と考へ、水素原子の直径を 1.0\AA と假定して

$$\rho = \frac{(\text{分子量}) \times (\text{水素の質量})^*}{(4.63)^2 \times \text{結鎖の長さ}}$$

なる式に依りて n-paraffin の比重を計算すると第五表の如くなり、平均2%の誤差で良く一致して

第 五 表

	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Dedecane	Tetradecane
計 算 値	0.683	0.694	0.713	0.722	0.747	0.761	0.765
Int. Crit. Table	0.66	0.707	0.718	0.718	0.768	0.765	0.772

ゐることを観て居る。

Stewart⁵⁰⁾ は又 C—C—C…炭素結鎖の長さは

$$L = \frac{(\text{分子量}) \times (\text{水素原子の質量})}{(4.64 \times 10^{-8})^2 \times (\text{密度})}$$

なる関係を満足するものとし、種々の値を代入して大體1%の差異内で

$$L = (1.24n + 2.70) \times 10^{-8} \text{cm}$$

但し n は結鎖中の炭素の数なる式に良く當嵌

ることを観て居る。併しながら 2 methyl hexene 及對稱枝狀構造を有する 3 ethyl pentane 等は例外であつた。斯る原因の説明として次の如き見解を採つて居る。

即ち CH^3 或は OH 基が附加すると結鎖の場所に依りて分子の形が異常的に變化する。換言すればパラフィン系炭素結鎖は branch-group に依りて歪むのであらうと結論して居る。

Debye 及 Menke^{51,52)} は一原子液体である水銀に就て研究を行ひ、

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \varphi^2 \dots \dots \dots (4) \quad (\text{但し } J \text{ は廻折強度, } N \text{ は單位容積中の水銀原子の}$$

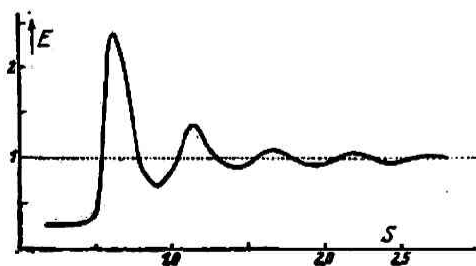
数, φ^2 は一次及二次線の間の角の函数)なる式⁵³⁾は實驗的に良く當嵌らない事を観て居る。

$$\text{而して} \quad S = 2 \sin \frac{\vartheta}{2} \dots \dots \dots (5)$$

が變數として入つた、 $E(s)$ なる函数を(1)式の右邊に乗することに依り、良く實驗結果を説明することを観たのである。

$$\text{即ち} \quad J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \varphi^2 E(s) \dots \dots \dots (6)$$

第 十 三 圖



なる式に依りて表はされる。此處に於て $E(s)$ は實驗的に決定し得る s の函数にして Debye 及 Menke の實驗では第十三圖の如くなる。

即ち s が増大なるに従つて E は一定値 1 に近づくのである。今 ds を或る容積要素とすると、水銀の一原子が ds 中に存在する確率は

$$W \frac{ds}{V} \dots \dots \dots (7)$$

(V は水銀の容積, W は確率函数)

である。 $E(s)$ は次の關係式に依りて表はされる。

* 式の分子は \AA 単位になほしたものである。

$$S[1-E(s)] = 2 \frac{\lambda^3}{d^3} \int_0^\infty \rho[1+W(\rho)] \sin 2\pi s \rho d\rho \quad (8)$$

$$\rho = \frac{r}{\lambda} \quad (9) \quad (r \text{ は原子間の距離})$$

d^3 を一原子が占める容積とすると、

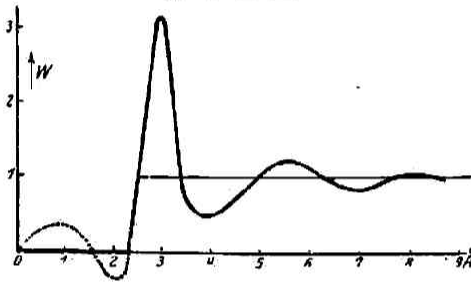
$$Nd^3 = V \quad (9') \quad (N \text{ は } V \text{ 中の原子の数})$$

である。Fourier の定理に依り (5) 式は

$$\rho[1+W(\rho)] = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^\infty s[1+E(s)] \sin 2\pi \rho s \cdot ds \quad (10)$$

となる。斯る関係は特に Zernike 及 Prins に依りても理論的に導かれて居る。

第十四圖



第十四圖は水銀に就て W と原子中心間距離との関係を示すものである。圖に於て明なる如く例へば 3\AA に於て最大の極大點を示し次に 5.6\AA , 8.1\AA ...と曲線の極大點を示しつつ距離の増すに従ひ W は一定値 1 に近づくのである。 3\AA に極大點を生ずる事は、斯る距離の確率が最も多い事を示すのである。即ち液体に於ても結晶に準ずる構造が存在することが、從來の定性的考察ではなくして、定量的に確率曲線に依りて明にされた譯である。

第十四圖に於て 2\AA 以下の極短かい距離では $W=0$ を考へなくてはならない。併しながら曲線の點線の部分は (10) 式の積分に依りて生ずる曲線である。斯る相違は短かい距離に對する曲線の計算を、 s の大きい値に對する E 曲線に依りて行つたことに因るものであらう。之を要するに、Debye 及 Menke の研究に依り、液体中に於ける液体原子は群成に依る一時的配列を示すものである事が明にされたのである。

Warren⁽³²⁾ は長結鎖状液体に就て研究を行ひ、正アルコール及脂肪酸の廻折曲線圖には、Stewart と同じく $(\sin \theta)/\lambda = 0.108$ に於て主極大が現れ之に加ふるに弱い第二の極大の存在する事を觀て居る。内側の第二の極大は小さい角 (θ) に於て現れ、結鎖に於ける炭素数の増加と共に益々小さい角に移動する。斯る第二の極大はアルコール及脂肪酸に於ては現れるが、パラフィン系に於ては現れない。故に此事より第二の極大は結鎖の最後に重い OH 或は COOH が存在することに因るものであらうと考へられる。Zernicke 及 Prins⁽³³⁾ に依りて廻折強度 I は

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(sr_{mn})}{sr_{mn}}; \quad s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (11)$$

なる式に依りて表はされて居る。但し 2θ は廻折角、 f は原子の散亂函數、 λ_{mn} は原子 mn 間の距離である。今一種類の原子に就て考へれば

$$I = N f^2 \sum_n \frac{\sin sr_n}{sr_n} \quad (12)$$

である。 N は原子の全體の数である。次に原子の分布を密度函數 (density function) $g(r)$ に依りて表はすと

$$I = N f^2 \int_0^\infty g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (13)$$

である。(13) 式に依りて廻折曲線の強度計算を行ふと $sr=4.50$ に於て第二極大があらはれる。故に

14 (紹介)

(川北) 液體の構造に就て

$$4\pi r (\sin \theta)/\lambda = 4.50$$

$$(2\pi/4.50) 2r \sin \theta = \lambda \dots \dots \dots (14)$$

である。内側の峯(廻折圖)即ち第二極大より求めた長さは勿論 OH 或は COOH の如き結鎖の最後につく重い基から結鎖の終りに於ける間隙の中心との間の距離であるが、長結鎖状分子に於ては此の距離は大體概略的に結鎖の長さに等しいと Warren は考へ、(14) 式を用ひてアルコールの結鎖の長さを計算し、此値と分子容から計算した値とを比較すると第六表の如くなつて居る。

第 六 表

Number of carbons (n)	From inner peak	From Mol. Vol.
	$L = \frac{1}{2.79 \sin \theta/2}$	$L = \frac{M}{\rho \times 0.606 \times 21.2}$
1	4.3 Å	3.2 Å
2	5.7	4.5
3	6.9	5.9
4	7.9	7.2
5	9.0	8.5
6	10.2	9.8
7	11.3	11.2
8	12.3	12.3
9	13.4	13.7
10	14.6	14.9

第六表に依り、少くとも $n=10$ 迄は、結鎖は液體中に於ては本質的に直線であると云ひ得る。
液體混合物に就て。

Meyer⁵⁴⁾ は種々の有機混合液體に就て研究し一般に溶液を

① Emulsion type

② 'True solution type (Non emulsion type)

とに別けたのである。前者に於ては二つの判然たる cybotactic group が存在すると考へられ、後者に於ては溶液を構成する兩方の成分は單一分子群をつくり丁度固溶體や合金の如く同じ cybotactic group を示すのである。現在では此の Meyer の説が最も妥當と考へられ多くの研究者の實驗結果は之を證明するようである。併し、最近 Ward⁵⁵⁾ は、從來唯一個の廻折極大を示して居たベンゼン及シクロヘキサン混合液に就き研究を行ひ、真空管電氣計の非常に鋭敏なもの(一日靈 6×10^{-6} amp の galva の直接振れを有する)を使用して、電離電流を測定することに依り主極大のほかにも副極大の現れることを觀察して居る。故にベンゼン及シクロヘキサン混合液は Meyer の謂ふ Emulsion type の構造を有して居る事が解つた。

勿論其の分散層は顯微鏡では見えないし且 Tyndall 効果も呈しない。

Parthasarathy⁵⁶⁾ は最近種々の液體混合物に就て研究し Meyer の説と同様なことを推論して居る。第十五圖の寫眞はベンゼン及 Ethyl phthalate の混合物 Fig. 1 及 5 は單獨、Fig. 2, 3, 4 は其々 2:1, 1:1 及 1:2 の混合比のもの)に對する干涉圖である。

〔V〕 液體に係る電子廻折

Davisson 及 Germer^{57,58)} に依りて電子の波動性質が見出されて以來、種々の結晶形の研究に電子廻折の方法が應用されたのである。Wier^{59,60)} 及他の二三の研究者^{61,62)} は多原子分子より成る瓦斯

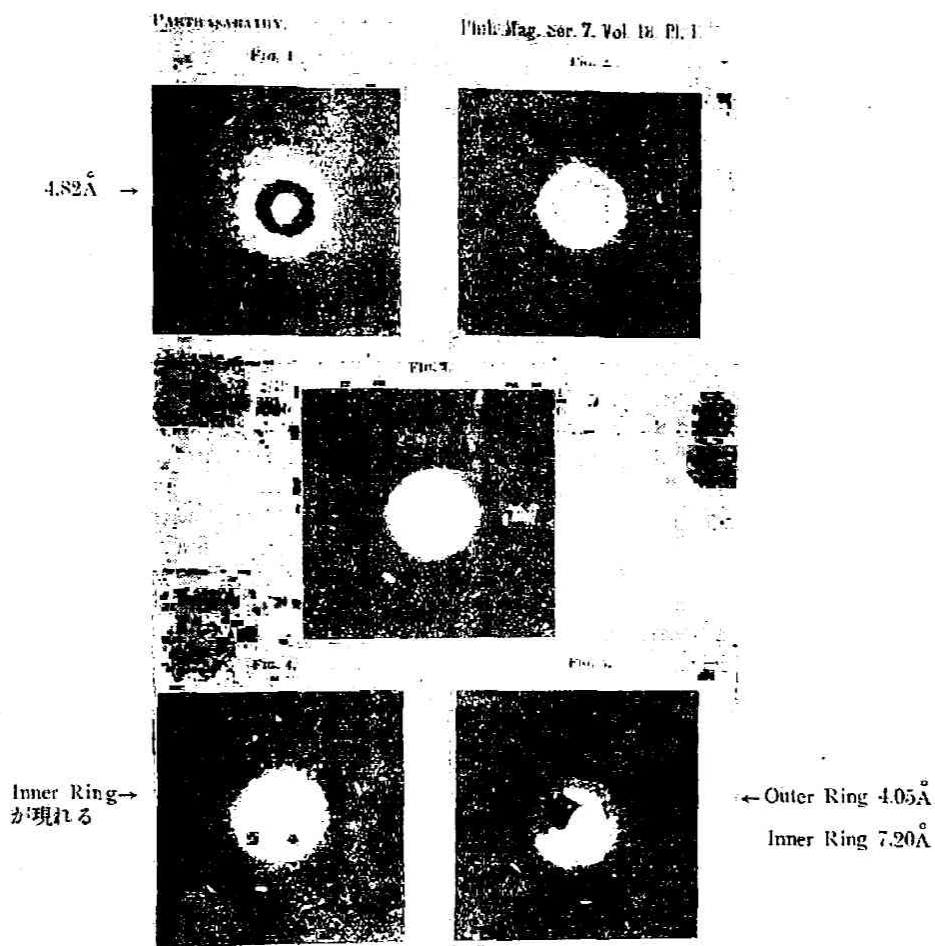
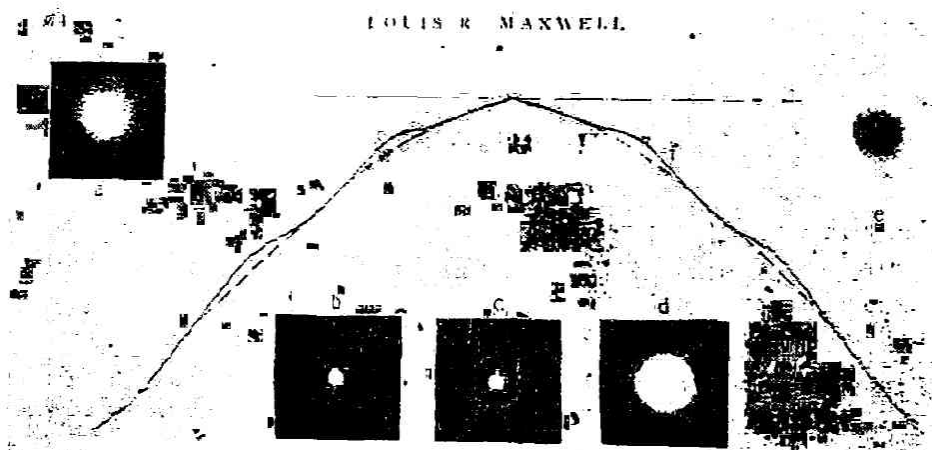


Fig. 1. Benzene. Fig. 2. Transition of benzene from the liquid to the crystal state. Fig. 3. The central spot appears. Fig. 4. The inner ring appears. Fig. 5. The outer ring appears.

第十五圖 (Parthasarathy)

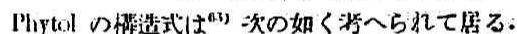


第十六圖 (Maxwell)

第七表

物 質	1st maximum (sin $\theta/2$)/ λ „d”	2nd maximum (sin $\theta/2$)/ λ „d”	3rd maximum (sin $\theta/2$)/ λ „d”
phytol (C ₂₅ H ₅₂ OH)	0.108 4.63	0.236 2.12	0.420 1.19
Nujol	.103 4.85	.232 2.15	.406 1.23
Cenco pump Oil	.108 4.63	.234 2.13	.412 1.21
Cenco pump Oil	.105 4.76	.229 2.18	.407 1.23

- Phytol 及 Cenco vacuum pump oil に就て現れた三つの廻折極大の廻折中心距離は第七表の如く兩者共略々同様で平均して 4.63\AA : 2.1\AA : 1.2\AA である。第一極大及第三極大の値は Stewart⁽¹⁾ が Pentadecane ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) 及 tetradecane ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) に就て得た廻折中心距離 4.63\AA 及 1.2\AA と良く一致する所である。而して此の場合も亦 Stewart の長鎖状分子に對する見解を以て良く説明されることを觀て居る。



即ち C—C の距離
が 1.2\AA である。

併しながら第二の廻折極大即ち 2.1\AA の廻折中心距離は Stewart の理論に依りでは説明出来ないものである。斯る新しく発見せられた廻折中心距離は何を意味するものであらうか。之は將來の液體構造研究の上に於て重要な役割を演ずるものであらうと思ふ。

一物質の液体に於ては廻折帯が略々結晶と同様の角範囲に現れるのである。¹⁵⁾⁴⁵⁾ Bernal 及 Fowler⁴¹⁾ は水の構造に關して次の如く論じて居る。即ち彼等は温度に依つて變る不規則なる四配位の構造を提議して居る。(1)4°C 以下では氷一隣結石は相似、(2)4°C—200°C では石英に相似、(3)200°—340°C ではアンモニアに相似なる事を見出して居る。液体に於ては結晶の廻折スペクトルに於ける線の位置に帶の發生する事は液体構造が正しい結晶構造と相違して居る事に原因するものであらう。又かかる液体の構造は温度と共に除々に變るのであつて例へば氷點近くの水は氷の結晶構造と良く一致した構造を示して居る。液体構造に關する見解には又次に述べるようなものもある。即ち液体は整頓された分子構造を持つ多くの部分を有して居る。而してその高い整頓程度の部分は常に少い整頓程度へ移るものである。換言すれば同一部分の型に止まる事はないと云ふのである。以上の如き二つの見解はX線的研究のみでは何れが正しいか解らない。併し液体構造の存在の實驗的證明はX線及電子廻折の研究に依つて爲されて居る。次に簡単に現在までの研究結果を述べることにする。

a) 實驗結果 ①分子間凝聚力は若し廻折角が 0° に近づくならば結晶の場合に等しい。②結晶及液体の廻折は互に前述の廻折スペクトルの關係を有して居る。③非等方性物質は適切な分子構造を示すのである。例へば正アルコールと正一鹽基脂肪酸のX線廻折の實驗結果は CH_3 -基が附加されると分子の長さが増加する事を示した。此の時幅は變らないと云ふ事を見たのである。④炭化水素結鎖に於て炭素原子に依つて占められる所の長さは 1.24\AA である。⑤水の上の正一鹽基酸薄膜に於て分子の横斷面の面積は丁度X線廻折に依つて決められた所では分子が適當な配列を爲して居るならば長分子の幅の長さの自乗の値と一致する。⑥混合溶液の研究結果は固溶體の簡單なる場合と驚く可き一致を示す。⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁵⁴⁾ ⑦液体の構造には同時に二つ又は三つの空間週期性を現はす。⁴⁶⁾ ⑧ CH_3 基及 OH 基の位置の變化に依つて有機物分子の形が變化する。⁴⁶⁾⁵⁰⁾ ⑨臨界點近くに於けるX線廻折の變化は上述の液体構造の推論と一致する。⁶⁷⁾ ⑩液狀油薄膜に對する電子廻折は三つの週期性に相等する三つの明かな極大點を示す。²³⁵⁾ ⑪原子狀水銀⁶¹⁾及原子狀ガリウム⁶²⁾の“準結晶”狀態が見出された。⑫ベンゼン及シクロヘキサンの溶液は顯微鏡的準乳濁液を現はす事が明らかにされた。⁵⁵⁾而して⑬と全く同様に固溶體との相似性を示すのである。⑭G. von Elbe⁶⁰⁾は一次正アルコールと正炭化水素は混和熱の測定から純粹の液狀で二重分子に會合し又兩者混合せしめた場合には單一分子に解離する事を見出した。上述の實驗結果から液体には配列を持った結晶構造に大體似た所の一つの構造が存在することを證明する事が出来る。換言すれば結局液体には移動性分子よりなる“Cybotactische Gruppe”が存在する。

b) 理論

i) 分布函数 (Distribution Function) W と散亂函数 (Scattering Function) E との關係

今容積 V なる水銀中に於ける、 m 及 n なる二個の原子を考へる。一方の原子が δV_m なる容積に在り、他方の原子が δV_n なる容積中に在る確率は

$$W \frac{\delta V_n}{V} \frac{\delta V_m}{V}$$

にて表はされる。茲に於て原子の配列狀態が全く散亂であつて整向度が存在しないならば W は常に 1 である。事實上 W は原子間の距離 r の函数であつて、 r の特に小なる値に對しては零でなくてはならない。扨て、分布函数 W と散亂函数 E との關係は次式に依りて表はされる。

$$S(1-E) = \frac{2N\lambda^3}{V} \int_0^\infty \frac{r}{\lambda} (1-W) \sin \frac{2\pi sr}{\lambda} d\left(\frac{r}{\lambda}\right)$$

上式は

$$\frac{r}{\lambda}(1-W) = \frac{2V}{N\lambda^3} \int_0^\infty s(1-E) \sin \frac{2\pi rs}{\lambda} \cdot ds$$

に書換えられる。但し N は容積 V 中の原子数である。 E が実験的に求められると、 W は r の函数として表はされる。

Debye 及 Menke⁽¹⁷⁰⁾ は前述の如く水銀では 3\AA の距離が最も確率大なることを観て居る。

ii) 廻折曲線の強度計算

吾人は今液体に懸濁して居る微粉末結晶に眼を注ぐならば、其の配列が絶えず變化し且、特別に撰ばれた方向を有しないのである。結晶に於ける廻折中心の平均の密度を ρ とする。更に廻折中心の周囲の空間を結晶内で dr の厚さの球狀の殻に別つ。容積 $4\pi r^2 dr$ の其々の殻に於ける廻折中心の数は其の容積の $g(r)$ 函数倍である ($g(r)$ 函数に就ては前述)。

扱て廻折曲線の強度計算には我々は次式を用ふる事が出来る。即ち

$$J\theta = \frac{1+\cos^2\theta}{2} N\phi^2 \left[1 + 4\pi \int_0^\infty (g(r) - \rho) \frac{\sin \chi}{\chi} r^2 dr \right]$$

であつて此處に $\chi = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta/2$ である。 J は強度、 θ は廻折角、 N は廻折中心数、 ϕ^2 は θ の函数である。上式に於て一般に ϕ は角度 θ と共に變化する爲積分の外に置いてはいけなないのである。小さい廻折角に對しては ϕ の θ に依る變化は無視することを得る。更に又有機の一化合物に於ける H の干渉は C 或は O に比して近似値を得る爲には無視し得る。上式は Bernal 及 Fowler⁽⁷⁹⁾ に依りて水に應用された。彼等は H_2O 分子の一定した群を考へ且、 O 原子から 10\AA の距離に對して $g(r)$ 函数を用ひて居る。而して計算と實驗とは非常に良く一致して居る。同様な計算が Buchwald⁽⁷¹⁾ に依り p-Azoxyanisol に對して行はれて居る。彼は分子が或る軸を以て互に平行に群をなして居るとするならば六分子が一つのものとして集り、其の各々の隣せる分子間の距離は 5.4\AA であると云ふ事を液体極大 (Flüssigkeitsmaximum) の位置に對して見出して居る。此事は實驗と良く一致して居る。

Warren⁽⁸⁰⁾ は n-Paraffin の分子に就て同様の計算を行ひ、 5.0\AA の距離を以て液体分子が群集してゐる事を見て居る。

iii) 液体構造に就ての廣義の説明

Bernal 及 Fowler は殊に H^+ 及 OH^- の移動性の存在を指摘して居る。故に斯る事は分子の運動性よりも尙一層複雑な或る種の新しい運動性を推論し得るのである。液体の等方性は X 線の研究に依りては非等方性である。尙同一物質の液体と液晶との間には整向度と云ふ點に就ては判然たる區別が無い。⁽⁷²⁾ 實驗的には液体の構造は或る程度純容積影響 (Volumeneffekt) と看做される。特に若し分子が非常に對稱的であるならば一種の規則性を與へる。然しながら斯る容積影響と規則性は分子力に依りて生ずるものである。幾何學的の空間作用ではない。前に述べた所であるが液体の水銀及ガリウムに對する實驗結果は、原子が同じ球狀と考へられるが、互に相違して居る事からも上記の如き推論を得るのである。

分子會合と云ふことは二つ或は二つ以上の分子が一所になり、一種の "quasi-Verbindung" を作ることに因るものと考へられる。混合液体に於ては溶媒分子と溶質分子は同一の液体構造に參與するのであつて例へば金、銅の固液体と同様である。構造は結晶と相似で分子間の一種の結合を有する機械的構造である。電解質溶液に就ては溶媒のイオンも分子も同一の Cytotaxis に參與するように考へられる。

次に、電子廻折法に依る液体構造研究には、其處に非常に實驗的困難が横はつて居る。即ち實驗

の根本的難問題は真空中に於て液體の薄膜をつくることにある。Maxwell¹⁾ は前述の如く始めて Phytol, Cenco vacuum oil の如き蒸氣壓の少ない、而も實驗に適當な表面張力及粘度を有する油薄膜に於て此の方法を應用することに成功した。併しながら尙一般の液體構造研究には直ちに應用が出来ない。従つて此の實驗的難關を征服することにより此の方面の研究は將來大いに見る可きものがあると思ふ。

附 記

H₂O 及 D₂O 間に於ける凝固點溫度、最大比重、分子容及他の物理的恒數の差異は質量のみならず分子力に於ても斯る同位元素よりなる分子の間には變化を來して居ることを示すものである。Stewart²⁾ は 25°C に於て兩者の X 線迴折曲線を比較して下圖に示すが如き結果を得て居る。D₂O の液體構造は非常に H₂O に似て居るが、D₂O の曲線に於ける峯は H₂O よりも高い。之は 25°C に於ける D₂O は H₂O よりも一層其れ自體の凝固點に近いことを意味する。Bernal 及 Fowler の新しい言葉を借りて謂ふならば D₂O の “Structural Temperature” は H₂O の其れよりも低いのである。

我々は、茲に以上の液體構造に關する研究結果を見る時、更に深く深く液體構造内部に突き入ることが出来ない。併しながら最近發見された事實に基いて茲に論議され得る時期でもない。只構造決定に向ふ實驗的證據が確實に集められつゝあることを述べて此處に筆を止めようと思ふ。

この稿を終るに當つて、種々有益なる御教示を賜りたる萩原氏に對して謹んで感謝する次第である。

(昭和九年十一月二十四日物理化学雜誌會にて)

文 獻

- 1) Debye u. Scherrer, Nachr. Gött. Akad., 16 (1916).
- 2) Maxwell L. R., Phys. Rev., 44, 73 (1933).
- 3) Lark-Horovitz u. Miller E. P., Phys. Rev., 43, 1060 (1933).
- 4) Stewart G. W., Phys. Rev., 32, 558 (1928).
- 5) Böhm J., Kolloid- Z., 42, 276 (1927).
- 6) Ostwald W., Kolloid- Z., 13, 121 (1913).
- 7) Hückel E., Physik. Z., 22, 561 (1921).
- 8) Keesom u. de Smedt, Versl. Akad. Amsterdam, 31, 87 (1922); 32, 72 (1923).
- 9) De Smedt, Bull. Acad. Belg., 10, 366 (1924).
- 10) Hewlett C.W., Phys. Rev., 20, 688 (1922).
- 11) Wyckoff R. W., Amer. Journ. of Science, 5, 494 (1923).
- 12) Eastman E.D., J. Am. Chem. Soc., 46, 917 (1924).
- 13) Weimarn P. P. v. u. Hagiwara T., Kolloid- Z., 38, 129 (1926).
- 14) Weimarn P. P. v. u. Hagiwara T., Jap. Journ. of Chem., 3, 15 (1926).
- 15) Hagiwara T., Kolloid- Z., 32, 154 (1926).
- 16) 萩原, 本誌, 第二卷, (原) 23 (昭和三年).
- 17) Stewart u. Morrow, Phys. Rev., 30, 232 (1927).
- 18) Stewart, Morrow u. Skinner, Phys. Rev., 31, 1, 10, 174 (1928).
- 19) Stewart u. Morrow, Proc. Nat. Ac. Science, 13, 787 (1927).
- 20) Katz I. R., Z. Physik, 45, 97 (1927).
- 21) Katz u. Selman, Z. Physik, 46, 392 (1928).
- 22) Herzog R. O. u. Jancke, Z. Physik, 45, 104 (1927).
- 23) Sogani S. M., Ind. Journ. of Phys., 1, 357 (1927); 2, 97 (1927).
- 24) Drucker C., Physik. Z., 29, 273 (1928).

- 25) Prins J. A., *Physica*, **6**, 315 (1926).
- 26) Keesom C. W. H. & De Smedt J., *Proc. Amsterdam*, **25**, 118 (1922).
- 27) Raman C. V. & Ramanathan K. B., *Proc. Ind. Ass. Cult. Sci.*, **8**, 127 (1923).
- 28) Hewlett C. W., *Phys. Rev.*, **21**, 477 (1923).
- 29) Clark G. L., Aborn R. H. & Brugmann E. W., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, (London) **13**, 549 (1927); *Nature*, **120**, 119 (1927).
- 30) Müller A., *Proc. Roy. Soc.*, **114**, 542 (1927); *Trans. Chem. Soc.*, (London) **123**, 340 (1923).
- 31) Katz J. R., *Z. physik. Chem.*, **125**, 321 (1927).
- 32) Mie G. u. Hengstenberg J., *Z. physik. Chem.*, **126**, 425 (1927).
- 33) Herzog R. O., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **60**, 600 (1927); **58**, 1254 (1925); *J. Phys. Chem.*, **4**, 467 (1926).
- 34) Stewart G. W., *Kolloid- Z.*, **67**, 130 (1934).
- 35) Bragg W. L., Darwin C. G. & James R. W., *Phil. Mag.*, (7), **1**, 891 (1926).
- 36) Havighurst R. J., *Phys. Rev.*, **28**, 869 (1926).
- 37) Ehrenfest P., *Proc. Amsterdam*, **17**, 1184 (1915).
- 38) Zernike F. u. Prins J. A., *Z. Physik*, **41**, 184 (1927).
- 39) Keesom C. W. H. u. De Smedt J., *Proc. Amsterdam*, **26**, 112 (1923).
- 40) Debye P., *Physik. Z.*, **28**, 135 (1927).
- 41) Prins J. A., *Z. Physik*, **56**, 617 (1929).
- 42) Prins J. A., *Naturwiss.*, **19**, 436 (1931).
- 43) Krishnamurti P., *Ind. J. Phys.*, **3**, 209 (1929).
- 44) Wolf M., *Z. Physik*, **53**, 72 (1929).
- 45) Krishnamurti, *Ind. J. Phys. Proc. Ind. Ass. Cult. Sci.*, **3**, 225 (1928).
- 46) Stewart G. W. & Skinner E. W., *Phys. Rev.*, **31**, 1 (1928).
- 47) Stewart G. W., *Phys. Rev.*, **31**, 174 (1928).
- 48) Müller A. & Saville W. B., *J. Chem. Soc.*, **127**, 599 (1925).
- 49) Piper S. H., Brown D. & Dymont S., *J. Chem. Soc.*, **127**, 2194 (1925).
- 50) Stewart G. W., *Phys. Rev.*, **32**, 153 (1928).
- 51) Debye P. u. Menke H., *Physik. Z.*, **31**, 797 (1930).
- 52) Debye P., *Physik. Z.*, **31**, 348 (1930).
- 53) Warren B. E., *Phys. Rev.*, **44**, 969 (1933).
- 54) Meyer A. W., *Phys. Rev.*, **38**, 1083 (1931).
- 55) Ward H. K., *J. Chem. Phys.*, **2**, 153 (1934).
- 56) Parthasarathy S., *Phil. Mag.*, **18**, 90 (1934).
- 57) Davisson C. & Germer L. H., *Nature*, **119**, 558 (1927).
- 58) Davisson C. & Germer L. H., *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
- 59) Wierl R., *Ann. Physik*, **8**, 521 (1931).
- 60) Wierl R., *Ann. Physik*, **13**, 453 (1932).
- 61) Brockway L. & Pauling L., *Proc. Nat. Akad.*, **19**, 68 (1932); **19**, 303 (1933).
- 62) Maxwell L. R., Jefferson M. E. & Moseley V. M., *Phys. Rev.*, **45**, 777 (1933).
- 63) Fischer F. & Lowenberg K., *Ann. Chem.*, **474**, 69 (1928).
- 64) Bernal u. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
- 65) Krishnamurti, *Ind. J. Phys. Proc. Ind. Ass. Cult. Sci.*, **3**, 331 (1929).
- 66) Hertlein, *Z. Physik*, **54**, 341 (1921).
- 67) Noll, *Phys. Rev.*, **42**, 336 (1932).
- 68) Menke, *Physik. Z.*, **33**, 593 (1932).
- 69) Elbe G. v., *J. Chem. Phys.*, **2**, 73 (1934).
- 70) Debye P. u. Menke H., *Ergebnisse der technischen Röntgenkunde*, II, Akad. Verlag, (1931).
- 71) Buchwald, *Ann. Physik*, **10**, 558 (1931).
- 72) Stewart, "Liquid Crystal and Isotropic Melts," *The Faraday Soc. Discussion* (April 1933), S. 382.
- 73) Stewart G. W., *J. Chem. Phys.*, **2**, 558 (1934).